

PRODUCTION OF 4,4'-DIPYRIDINIUM SALT

Patent Number: JP6263734
Publication date: 1994-09-20
Inventor(s): SAIGA TETSUYUKI
Applicant(s): RES DEV CORP OF JAPAN; others: 01
Requested Patent: JP6263734
Application Number: JP19930052115 19930312
Priority Number(s):
IPC Classification: C07D213/22; B01J21/06; B01J23/06
EC Classification:
Equivalent(s): JP3006969B2

Abstract

PURPOSE: To selectively produce a 4,4'-dipyridinium salt useful as a synthetic raw material or an intermediate for various chemicals by using a light energy.
CONSTITUTION: A 4-cyanopyridinium salt derivative of formula I (R is substitutive alkyl or substitutive benzyl; X<-> is pair anion) is subjected to decyanocoupling reaction by irradiating the derivative with light, preferably ultraviolet rays in the presence of a semiconductor light catalyst to provide the objective 4,4'-dipyridinium salt derivative of formula II, e.g. N,N'- dimethyldipyridinium dichloride. As the semiconductor light catalyst, a semiconductor such as a metal oxide, e.g. titanium oxide, zinc oxide or tungsten oxide, a metal sulfide, e.g. cadmium sulfide or zinc sulfide, a metal phosphide, e.g. indium phosphide or gallium phosphide and a metal selenide, e.g. cadmium selenide or a semiconductor on which gold, platinum, palladium, etc., is carried is preferably used and when the catalyst is used as a suspension in a solution, semiconductor particles having 1000-10nm particle diameter is preferred as the catalyst.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-263734

(43)公開日 平成6年(1994)9月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 D 213/22				
B 0 1 J 21/06		8017-4G		
		8017-4G		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全4頁)

(21)出願番号 特願平5-52115

(22)出願日 平成5年(1993)3月12日

(71)出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71)出願人 593049202

雑賀 哲行

大阪府吹田市春日2丁目17番1-501

(72)発明者 雑賀 哲行

大阪府吹田市春日2丁目17番1-501

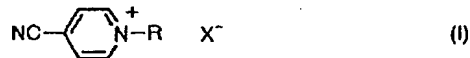
(74)代理人 弁理士 西澤 利夫

(54)【発明の名称】 4, 4'-ジピリジニウム塩の製造法

(57)【要約】

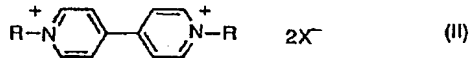
【構成】 次式(I)

【化1】



(Rはアルキル基、置換アルキル基、ベンジル基または置換ベンジル基を、Xは対アニオンを示す)で表わされる4-シアノピリジニウム塩誘導体を光半導体触媒の存在下に脱シアノカップリング反応させ、次式(II)

【化2】



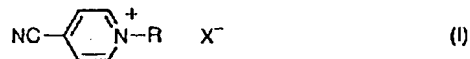
の、オプトエレクトロニクス材料、各種化成品の合成原料や中間体として有用な4, 4'-ジピリジニウム塩誘導体を得る。

1

【特許請求の範囲】

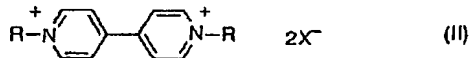
【請求項1】 次式 (I)

【化1】



〔式中、Rはアルキル基、置換アルキル基、ベンジル基または置換ベンジル基を、Xは対アニオンを表わす〕で示される4-シアノピリジニウム塩誘導体を半導体光触媒の存在下に脱シアノカップリング光反応させることを特徴とする次式 (II)

【化2】



〔式中、Rはアルキル基、置換アルキル基、ベンジル基または置換ベンジル基を、Xは対アニオンを表わす〕で示される4, 4'-ジピリジニウム塩誘導体の製造法。

【請求項2】 半導体光触媒が酸化物微粉末である請求項1の4, 4'-ジピリジニウム塩誘導体の製造法。

【請求項3】 4-シアノピリジニウム塩誘導体をpH 7~13の水溶液として用いる請求項1の4, 4'-ジピリジニウム塩誘導体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、4, 4'-ジピリジニウム塩誘導体の製造法に関するものである。さらに詳しくは、各種化成品の合成原料またはその中間体、エレクトロニクス材料、オプトエレクトロニクス材料等の素材として有用な4, 4'-ジピリジニウム塩誘導体の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】4, 4'-ジピリジニウム塩は、農薬(パラコート)、エレクトロクロミック表示(たとえば特許公開公報昭和57-40585)、酸化還元反応を原理とするセンサー等の電気化学素子材料、光変換素子(たとえば特許公開公報昭和58-72930)等の光化学素子材料あるいは湿式太陽電池、電解合成等における酸化還元メディエーター材料等に有用である。

【0003】この従来、4, 4'-ピリジニウム塩の製造法としては、4, 4'-ジピリジンとハロゲン化アルキルを極性有機溶剤中において加熱し四級化する方法が取られてきた。一方、4-シアノピリジニウム塩から還元カップリングにより4, 4'-ジピリジニウム塩を合成する方法として化学還元法(J. Am. Chem. Soc., 86, 5524 (1964))、電気化学的還元法(J. Electroanal. Chem., 124, 147 (1981))が提案されてきたが、これらの方法は実用に供されなかった。

【0004】これらの従来方法の場合には、反応そのものの選択性、効率とともに満足できるものでなく、特

2

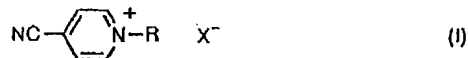
に、加熱法による場合には分解も避けられないという欠点があった。そこでこの発明は、以上の通りの従来技術の欠点を解消し、より簡便な手段として、選択的に4, 4'-ジピリジニウム塩を製造することのできる新しい方法を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の課題を解決するものとして次式 (I)

【0006】

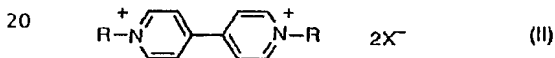
10 【化3】



【0007】〔式中、Rはアルキル基、置換アルキル基、ベンジル基または置換ベンジル基を、Xは対アニオンを表わす〕で表わされる4-シアノピリジニウム塩誘導体を半導体光触媒の存在下に脱シアノカップリング光反応させることを特徴とする式 (II)

【0008】

【化4】



【0009】〔式中、Rはアルキル基、置換アルキル基、ベンジル基または置換ベンジル基を、Xは対アニオンを表わす〕で示される4, 4'-ジピリジニウム塩誘導体の製造法を提供する。上記の置換基Rについてはアルキル基、置換アルキル基、ベンジル基、置換ベンジル基に含まれる各種のものとすることができる。アルキル基としては、特に限定されないが炭素数1~10の直鎖状または分枝鎖状のアルキルがたとえば例示される。これらのアルキル基は、カップリング反応を阻害しない適宜な置換基を有していてもよい。置換ベンジル基の場合も同様である。

【0010】式中のRの具体例としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デカニル等のアルキル基、3-ニトロヘキシル、2-シアノヘプチル等の置換アルキル基、ベンジル、p-ニトロベンジル、p-シアノベンジル等のベンジル基あるいはその置換体が挙げられる。また、X⁻で示される対アニオンについては、特に限定されるものではないが、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンなどのハロゲンイオン類、硫酸イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロ硼酸イオン、リン酸イオンなどの無機酸イオン類、p-トルエンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオンなどの有機酸イオン類などが例示される。

【0011】この発明に用いられ半導体触媒としては光照射により電子が励起される伝導帯の電位が4-シアノピリジニウム塩誘導体 (I) の還元に十分である半導体であればよく、これらの半導体触媒としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン等の金属酸化物、硫化

50

カドミウム、硫化亜鉛等の金属硫化物、インジウムリン、ガリウムリン等の金属リン化合物、セレン化カドミウム、セレン化亜鉛等の金属セレン化合物などの半導体およびこれに金、白金、パラジウムなどの貴金属を担持させたものが好適である。半導体光触媒反応ではしばしば半導体微粒子を溶液中で懸濁液として用いることが有用であり、この場合、粒子径は小さいものがよく、特に10000~10nmの微粒子が好適である。

【0012】光触媒反応を行なうには4-シアノピリジニウム塩誘導体(I)を溶解した溶液中に半導体微粉末を懸濁し照射を行ない、半導体内の電子を価電子帯から伝導帯へ励起せしめ、励起された電子が半導体伝導帯よりモノマーに移動することにより4-シアノピリジニウム塩誘導体(I)を還元する。電子を受け取った4-シアノピリジニウム塩誘導体(I)は、4-シアノピリジラジカルとなり、脱シアノ反応を伴うカップリングにより4,4'-ジピリジニウム骨格を形成する。

【0013】酸性条件下では4-シアノピリジニウム塩誘導体(I)はシアノ基のアミノメチル基への還元を受けやすいので塩基性条件が必要である。他方、強塩基性条件下では4-シアノピリジニウム塩誘導体(I)の劣化が起りやすいので、反応にはpH7~13が好適である。塩基性条件下では4-シアノピリジニウム塩誘導体(I)の還元電位はpHに依存せず、0.5~0.8V(飽和カロメル標準電極に対する電位)である。一方、酸化物半導体では溶液界面における伝導帯、価電子帯のエネルギー位置はpHに依存している。従って、4-シアノピリジニウム塩誘導体(I)と半導体の組み合わせによって重合溶液のpHは制限されてくるが、酸化チタン、酸化亜鉛等の酸化物半導体はpH7~13で4-シアノピリジニウム塩誘導体(I)の還元に必要な伝導帯エネルギーを得ることができる。

【0014】濃度が0.001~5mol/lの4-シアノピリジニウム塩誘導体(I)溶液を緩衝液、有機塩基、あるいは塩基性無機塩によりpH7~10になるように調製する。緩衝液の例としては磷酸緩衝液、硼酸緩衝液が挙げられる。有機塩基の例としてはトリエチルアミン、ルチジン、トリエタノールアミン等のアミン類が挙げられる。塩基性無機塩の例としては炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどの炭酸水素塩類、炭酸カリウム、炭酸カルシウムなどの炭酸塩類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどの水酸化物が挙げられる。

【0015】半導体伝導帯に励起された電子を連続的に4-シアノピリジニウム塩誘導体(I)に移動させるためには、価電子帯に生じたホールに電子を供給してやる必要がある。このため、通常の溶剤である水から電子が供給される場合もあるが、適当な電子供与性の化合物を溶液に加えることが好ましく、犠牲的電子供与試薬として公知の化合物を用いることができる。このような、犠

牲的電子供与試薬の例としてはメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、エチレン、プロピレンなどのオレフィン類、アスコルビン酸、エチレンジアミン四酢酸などの有機酸類あるいは、2価鉄イオンなどの無機薬品が犠牲的電子供与試薬として好適である。添加量としては、1当量から100当量が好ましい。またアルコールなど水と混合しやすい液体の犠牲的電子供与試薬を用いる場合には溶剤の一部としてさらに大過剰量を用いても良好な結果が得られる。

【0016】調製された4-シアノピリジニウム塩誘導体(I)溶液に半導体微粉末を懸濁して照射を行なうことにより、半導体光触媒反応を進行させて4,4'-ジピリジニウム塩(II)を得る。照射する光は半導体の吸収波長域の光を含むことが必要であり、通常紫外光が有用である。紫外光を含む光源の例としては水銀燈、クセノンランプなどの人工光源類および太陽光が挙げられる。

【0017】製造された4,4'-ジピリジニウム塩は濾過、遠心分離等により半導体を分離した後に、カラムクロマトグラム法、イオン交換法、再結晶法等の通常の方法で精製可能である。以下、実施例を示し、さらに詳しくこの発明の方法について説明する。

【0018】

【実施例】

実施例1

4-シアノ-N-メチルピリジニウムプロミド(199mg, 1mmol)をpH7.4のリン酸緩衝液10mlに溶かし、酸化チタン微粉末(粒子径0.13nm, 50mg)、およびエタノール1mlを加えて懸濁液を調製する。調製した懸濁液にクセノンランプ(500W)光を照射する。懸濁液は紫色を呈しピオロゲンカチオンラジカルの生成を示す。12時間照射後、酸化チタン微粉末を遠心分離で取り除き、溶液を濃縮してカラムクロマトグラム(セファデックス)により精製し、イオン交換樹脂により対アニオンを塩素イオンにしてN,N'-ジメチルジピリジニウムジクロライド(68mg, 収率53%)を得る。

実施例2

4-シアノ-N-ベンジルピリジニウムクロライド(230.7mg, 1mmol)水溶液10mlに溶かし、酸化チタン微粉末(粒子径0.13nm, 50mg)、およびエタノールアミン1mlを加えて懸濁液を調製する。調製した懸濁液にクセノンランプ(500W)光を照射する。懸濁液は紫色を呈しピオロゲンカチオンラジカルの生成を示す。12時間照射後、酸化チタン微粉末を遠心分離で取り除き、溶液を濃縮してカラムクロマトグラム(セファデックス)により精製し、N,N'-ジベンジルジピリジニウムジクロライド(122mg, 収率60%)を得る。

実施例3

実施例2において、光半導体触媒としての酸化チタンに代えて酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、硫化カドミウム、パラジウム担持の各触媒を用いて反応させる場合にも同様に高い選択性で目的物を得る。

【0019】

【発明の効果】この発明は、以上詳しく説明した通り、光エネルギーを用いて4, 4'-ジビリジニウム塩を選択的に製造する方法を提供するものであり、特に光エネルギーとして太陽光を用いた場合にはエネルギーコスト的にも有利である。